

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-023675

(43)Date of publication of application : 06.02.1982

(51)Int.Cl.

C09K 11/477

// G03C 1/92

(21)Application number : 55-097249

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1980

(72)Inventor : NISHIMURA  
YOSHITSUGU  
KODERA NOBORU

## (54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USING THE SAME

### (57)Abstract:

PURPOSE: A fluorescent substance that comprises a specifically composed divalent metal fluorohalide fluorescent substance containing arsenic and silicon as coactivator of europium, thus showing accelerated phosphorescent emission with high brightness and giving high-sensitive radiation image conversion panels.

CONSTITUTION: Arsenic and silicon are included as coactivators of europium to give a divalent metal fluorohalide fluorescent substance of the formula  $[MII \cdot aBaX_2 \cdot yEu \cdot zA]$  [MII is beryllium, magnesium, calcium; X is chlorine, bromine, iodine; A is arsenic, silicon; a, x, y, z are in the range of  $0.5 \leq a \leq 1.25$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ , (preferably  $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$ ),  $0 < z \leq 5 \times 10^{-3}$ , (preferably  $10^{-7} \leq z \leq 2 \times 10^{-3}$ )] and the resultant fluorescent substance is used to give a radiation image conversion panel.

EFFECT: The product shows high-brightness

instant emission and thermal light emission.

USE: Sensitized paper and CRT utilizing the instant emission and thermal fluorescence dosimeter utilizing the thermal light emission.

(Ba<sub>1-x</sub>M<sup>II</sup><sub>x</sub>)F<sub>2</sub>·aBaX<sub>2</sub>·yEu, zA

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-23675

⑫ Int. Cl.  
C 09 K 11/477  
G 03 C 1/92

識別記号

庁内整理番号  
6785-4H  
6791-2H

特公開 昭和57年(1982)2月6日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑬ 蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像変換  
パネル

⑭ 特 願 昭55-97249  
⑮ 出 願 昭55(1980)7月16日  
⑯ 発 明 者 西村芳吾  
小田原市鴨宮785-1

⑰ 発 明 者 小寺昇  
小田原市中町1-1-1-905  
⑱ 出 願 人 化成オプトニクス株式会社  
東京都港区浜松町2丁目7番18  
号  
⑲ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

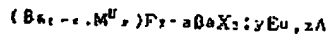
明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像変換  
パネル

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が



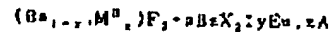
(但し  $M^II$  はベリリウム、マグネシウム、  
カルシウム、ストロンチウム、亜鉛  
およびカドミウムのうちの少なくとも  
1 種、 $X$  は塩素、臭素および碲素  
のうちの少なくとも 1 種、 $A$  は硫素  
および碲素のうちの少なくとも 1 種  
であり、 $x$ 、 $z$ 、 $y$  および  $z$  はそれ  
ぞれ  $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、  
 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$  および  $0 < z$   
 $\leq 5 \times 10^{-3}$  なる条件を満たす数であ  
る)

で表わされる 2 価金属フロロハロゲン化物  
蛍光体。

(2) 上記  $y$  が  $10^{-3} \leq y \leq 10^{-2}$  なる条件を  
満たす数であることを特徴とする特許請求  
の範囲第 1 項記載の 2 価金属フロロハロゲ  
ン化合物蛍光体。

(3) 上記  $z$  が  $10^{-3} \leq z \leq 2 \times 10^{-1}$  なる条  
件を満たす数であることを特徴とする特許  
請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の 2 価  
金属フロロハロゲン化合物蛍光体。

(4) 輝度性蛍光体からなる蛍光体層を有する  
放射線像変換パネルにおいて、上記輝度性  
蛍光体が組成式



(但し  $M^II$  はベリリウム、マグネシウム、  
カルシウム、ストロンチウム、亜鉛  
およびカドミウムのうちの少なくとも  
1 種、 $X$  は塩素、臭素および碲素  
のうちの少なくとも 1 種、 $A$  は硫素  
および碲素のうちの少なくとも 1 種  
であり、 $x$ 、 $z$ 、 $y$  および  $z$  はそれ  
ぞれ  $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、

$1.0^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$  および  $0 < x \leq 5 \times 10^{-3}$  なる条件を満たす数である)

で表わされる 2 価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなることを特徴とする放射線像変換パネル。

5) 上記  $y$  が  $1.0^{-6} \leq y \leq 1.0^{-2}$  なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第 4 項記載の放射線像変換パネル。

6) 上記  $x$  が  $1.0^{-1} \leq x \leq 2 \times 10^{-3}$  なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第 4 項または第 5 項記載の放射線像変換パネル。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は 2 価金属フロロハロゲン化物蛍光体および感光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関する。

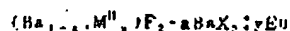
従来、放射線像が画像として得られるには、感光体材料からなる乳剤層を有する受光フィルムを使用する、いわゆる写真法が利用されているが、近距離像の拍攝等の問題から感度を上げないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

ところで、ある種の蛍光体はその感光性に電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を吸収せしめた後可視光線あるいは赤外線である電磁波で励起すると発光を示す。この現象は「蛍光」と呼ばれ、励光を示す蛍光体は「蛍光性蛍光体」と呼ばれるが、感光体として使用しない放射線像変換方法の 1 つとして、この蛍光性蛍光体を使用する放射線像変換方法が知られている（米国特許第 3,859,527 号）。この方法に蛍光性蛍光体からなる蛍光体層を

- 3 -

有する放射線像変換パネル（いわゆる着床型放射線像変換パネル）を利用するもので、感光パネルの蛍光体層に被写体を透過した放射線を吸収せしめ、しかる後蛍光体層を可視光線あるいは赤外線で励起して電磁波蛍光体が蓄積した放射線エネルギーを蛍光として放射させ、これを検出することによつて被写体の放射線像を得るものである。この放射線像変換方法を実用するにあつては、放射線が X 線等の電離放射線であり被写体が入である場合が多く、従つて被写体の被照露せをできるだけ軽減させることが必要とされる。このような点から放射線像変換パネルに用いられる所望性蛍光体としては輝度の発光効率が高いものが望まれる。

例として

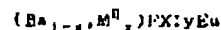


（但し  $M^II$  はバリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも 1 種、 $x$

- 4 -

は陽子、臭素および炭素のうちの少なくとも 1 種であり、 $y$ 、 $x$  および  $y$  はそれぞれ  $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$  および  $1.0^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$  なる条件を満たす数である）

で表わされるユーロピウム付 2 価金属フロロハロゲン化物蛍光体は発光的な電磁波蛍光体であり、放射線を照射し吸収せしめた後 450 乃至 800 nm の光で励起すると電磁波の輝度発光を示す。このユーロピウム付 2 価金属フロロハロゲン化物蛍光体は一般公知である。例えば特開昭 55-12143 号および特開昭 55-12145 号では、その組成式が



（但し  $M^II$  はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも 1 種、 $x$  は陽子、臭素、および炭素のうちの少なくとも 1 種であり、 $x$  および  $y$  はそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.6$  および  $1.0^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$  なる条件を満

にすぎない。

で表わされる2価金属フロロハロゲン化物類は発光体が記載されている。上述のように、起光性蛍光体を放射線像変換パネルに使用することによってより高輝度の輝度発光を示す起光性蛍光体が得られるところから、上記ユーロピウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝度発光を示す起光性蛍光体が望まれている。

従つて、本発明は上記従来のユーロピウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝度発光を示す蛍光体を提供することを目的とするものである。

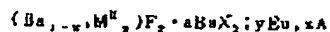
また、本発明は上記従来のユーロピウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルよりも高感度な放射線像変換パネルを提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記蛍光体の付着剤であるユーロピウムの共付

特開57-23675(3)

着剤について種々の実験を行なつてきた。その結果、ユーロピウムの共付着剤として硫酸および塩素のうちの少なくとも1種を適當組成蛍光体中に含有せしめれば上記蛍光体の輝度による発光輝度を著しく向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は組成式が



(但しM<sup>II</sup>はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素および炭素のうちの少なくとも1種、Aは硫酸および塩素のうちの少なくとも1種であり、a、x、yおよびzはそれぞれ0.5 ≤ a ≤ 1.25、0 ≤ x ≤ 1、10<sup>-4</sup> ≤ y ≤ 2 × 10<sup>-1</sup>および0 ≤ z ≤ 5 × 10<sup>-3</sup>なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。

- 7 -

また、本発明の放射線像変換パネルは起光性蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、上記起光性蛍光体が上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなることを特徴とする。

本発明の蛍光体はX線、γ線等の電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後、450乃至800nmの波長の光で励起すると、従来のユーロピウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりも著しく高輝度の輝度発光を示す。従つて、本発明の蛍光体からなる蛍光体層を有する本発明の放射線像変換パネルは従来のユーロピウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルよりも著しく高感度である。起光性発光輝度の点から上記本発明の蛍光体の組成式のより好ましいyおよびzの範囲はそれぞれ10<sup>-4</sup> ≤ y ≤ 10<sup>-2</sup> および 10<sup>-3</sup> ≤ z ≤ 2 × 10<sup>-3</sup> である。また本発明の蛍光体は電離放射線、

- 9 -

- 8 -

電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線の励起によつても近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示す。さらに本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後加電すると熱発光を示す。

本発明の蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

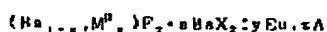
先ず蛍光体原料としては

- 1) 弗化バリウム(BaF<sub>2</sub>)
- 2) 弗化ベリリウム(BeF<sub>2</sub>)、弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、弗化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、弗化ストロンチウム(SrF<sub>2</sub>)、弗化亜鉛(ZnF<sub>2</sub>)および弗化カドミウム(CdF<sub>2</sub>)からなる2価金属弗化物の1種もしくは2種以上、
- 3) 塩化バリウム(BaCl<sub>2</sub>)、臭化バリウム(BaBr<sub>2</sub>)、碘化バリウム(BaI<sub>2</sub>)、塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)、臭化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Br)および碘化アンモニウム(NH<sub>4</sub>I)からなるハロゲン化物の1種もしくは2種以上、

u) 塩化ユーロピウム ( $\text{EuCl}_3$ )、酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、亜化ユーロピウム ( $\text{EuP}_3$ )、硫酸ユーロピウム [ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ] 等のユーロピウム化合物の1種もしくは2種以上、および

v) 三酸化二砒素 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )、五酸化二砒素 ( $\text{As}_2\text{O}_5$ )、三硫化砒素 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、五硫化砒素 ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ) 等の砒素化合物および二酸化硅素 ( $\text{SiO}_2$ )、オルト硅酸 ( $\text{H}_2\text{SiO}_4$ ) 等の硅素化合物からなる化合物群より選ばれた化合物の1種もしくは2種以上

が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的に



(但し  $\text{M}^{\text{II}}$  はバリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、X は塩素、臭素および溴素のうちの少なくとも1種、A は硫素および硅素のうちの少なくとも1種であり、x、y、z およ

び  $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq z \leq 2 \times 10^{-1}$  および  $0 \leq n \leq 5 \times 10^{-3}$  なる条件を満たす数である)

なる配合組成式となるように秤量し、ボールミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合する。なお上記配合組成式のx値が0である場合には上記蛍光体原料ii)は不要であり、x値が1である場合には上記蛍光体原料ii)は不要であり上記蛍光体原料ii)として少なくともハロゲン化バリウムを用いることを必須とする。また蛍光体原料の一つとしてハロゲン化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{X}$ ) を用いる場合は上記化学量論量以上の過剰のハロゲン(X)が原料混合物中に存在する場合もあるが、これら過剰のハロゲン(X)は以下に述べる焼成の過程で  $\text{NH}_4\text{X}$  として反応系外へ散逸する。

次に上記原料混合物をアルミナルノが、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して反応炉中で焼成を行なう。焼成温度は500乃至1000

- 11 -

- 12 -

℃が適当であり、好ましくは700乃至950℃である。焼成時間は原料混合物の充填量、採用する焼成設備等によつて異なるが一般には1乃至6時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいが、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等の中性雰囲気あるいは炭素雰囲気、少量の水蒸気ガスを含む還元ガス雰囲気等の還元性雰囲気中で焼成するのが好ましい。なお、上記焼成条件で一歴焼成した低純度物を電気炉外に取り出し、粉碎した後同一条件で再焼成を行なえば得られる蛍光体の発光輝度をさらに高めることができる。焼成後得られる焼成物を粉碎し、その後洗浄、乾燥、篩分け等の蛍光体製造において一般に採用されている各種操作を行なつて本発明の蛍光体を得る。

上述のようにして製造される本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は従来のユーロピウム付添2価金属フロロハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝光を示し、また高

輝度の瞬時発光および持続光を示す。

第1図は本発明の蛍光体の80 KVPのX線を照射した後630 nmの光で励起した場合の輝度の発光スペクトルを例示するものであり、曲線aおよびbはそれぞれ  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{As}$  蛍光体および  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{P}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.0002\text{Si}$  蛍光体の発光スペクトルである。第1図から明らかなように本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体はユーロピウムのみを付添物とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体と同様におよそ390 nmに発光スペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝光を示す。なお、本発明の蛍光体をX線、電子線、紫外線等の放射線で励起した場合の瞬時発光の発光スペクトルも第1図に例示される輝度の発光スペクトルとはほぼ同様であつた。本発明の蛍光体はその組成が上記組成式の範囲内で変化しても発光スペクトルはほとんど変化せず、いずれの蛍光体もおよそ390 nmに発光ス

- 13 -

- 542 -

- 14 -

ベクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝光光をより瞬時発光を示す。

第2例は本発明の蛍光体の1つである $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 2\text{Aa}$  蛍光体についての励起波長(λ値)と、この蛍光体で80KVpのX線を照射した波長300nmの光で励起して輝光を起させた時の発光輝度との関係を示すグラフである。第2図において輝度の発光輝度を示す縦軸は従来の単位が示されていない従来の $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$  蛍光体の輝度の発光輝度を100とする相対値で示されている。第2図から明らかなようにユーロピウム付着量(γ値)が一定である場合、λ値が $0.1 \times 10^{-3} \leq \lambda \leq 5 \times 10^{-3}$  の範囲にある場合 $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 2\text{Aa}$  蛍光体は従来の $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$  蛍光体よりも輝度の輝度発光を示し、この範囲内でも特に $0.1 \times 10^{-3} \leq \lambda \leq 2 \times 10^{-3}$  である場合により一層高輝度の輝光発光を示す。なお、第2例は $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 2\text{Aa}$  蛍光体についてのλ値と輝度発光輝

度との関係を示すグラフであるが、γ値が変化した場合、および付着剤(A)が異なる場合もあるいは従来の従来の両方からなる場合もλ値と輝度の発光輝度との関係は第2図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。また輝度値が上記範囲内の範囲内で変化してもλ値と輝度の発光輝度との関係は第2図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるユーロピウム付着量(γ値)範囲は、ユーロピウムのみを付着剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じく $10^{-3} \leq \gamma \leq 2 \times 10^{-1}$  である。輝度の発光輝度の点からより好ましいγ値範囲は $10^{-3} \leq \gamma \leq 10^{-2}$  である。また本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるα値(α値)範囲および $\text{BaX}_2$ 量(α値)範囲は、輝度の発光輝度の点から、従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じくそれぞれ $0 \leq \alpha \leq 1$  および $0.5 \leq \alpha \leq 1.25$  に限

- 15 -

- 16 -

定される。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の輝度の励起スペクトルもユーロピウムのみを付着剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体のそれとほぼ同じであり、本発明の蛍光体は450乃至800nmの波長の光で励起される場合に輝度発光を示し、この波長範囲内でも特に450乃至700nmの波長の光で励起される場合に高輝度の輝度発光を示す。

次に本発明の放射線像変換パネルについて説明する。

本発明の放射線像変換パネルは上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する。一般に蛍光体層は蛍光体を適当な結合剤中に分散することによって形成される。蛍光体層が自己支持性のものである場合には蛍光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般にはシート状の支持体の片面あるいは両面上に蛍光体層が形成さ

れ放射線像変換パネルとされる。さらに通常は蛍光体層の表面(蛍光体層の支持体とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護層が設けられる。また蛍光体層と支持体との密着度を高める目的で蛍光体層と支持体との間を下塗り層が設けられてもよい。

本発明の放射線像変換パネルは一般に以下のようにして製造される。まず本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体1重量部に対して0.01乃至1重量部の結合剤を混合して蛍光体塗布液を調製し、これを適当な塗布方法によって水平に塗かれた支持体上に塗布し、乾燥することによって蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。この結合剤としては硝化綿、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリクレンジン等の通常層形成に用いられる結合剤が使用される。支持体としてはプラスチックシート、ガラス板、紙、金属板等種

- 17 -

- 543 -

- 18 -

そのシート状材料が用いられるが、極めて、可塑性を有し加工性がよいものが好ましく、従つてポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、セルロースアセテートフィルム等のプラスチックシートや紙を用いるのが特に好ましい。螢光体層の厚さは10乃至1000 $\mu$ の範囲で適宜設定される。さらに、放射線像変換パネルの螢光体層は保護層を設ける場合には、上述のようにして得られた螢光体層のトビ、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、酢酸セルロース等の樹脂を適當な割合に溶かした塗布液を直接塗布し、乾燥させるか、あるいは干じめ別法に形成されたこれらの樹脂かぶる透明薄膜を上述螢光体層表面に接合して保護層を形成する。なお支持体上に螢光体層を設けるに際しては、上述のごとく結合剤中に導電性螢光体を分散してなる塗布液を支持体上に直接塗布して螢光体層を形成してもよいし、あるいは干じめ別法形

- 19 -

にも利用することができる。また本発明の螢光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等を照射し吸収せしめた後加熱すると熱螢光を示すので、熱螢光線計等にも利用することができる。このように本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

次に実施例によつて本発明を説明する。

#### 実施例

下記(1)~(14)に示されるように各螢光体原料を秤取し、ボールミルを用いて充分に混合して14種類の螢光体原料混合物を調製した。

- (1) BaF<sub>2</sub> 175.3g (1モル)、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 333.2g (1モル)、EuCl<sub>3</sub> 0.052g (0.0002モル) および As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.002g (0.00001モル)
- (2) BaF<sub>2</sub> 166.5 (0.95モル)、CeF<sub>3</sub> 1.4g (0.05モル)、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 333.2g (1モル)、EuCl<sub>3</sub> 0.052g (0.0002モル) および As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.002g (0.00001モル)
- (3) BaF<sub>2</sub> 166.5g (0.95モル)、MgF<sub>2</sub> 3.1

- 21 -

特開57-23675(6)

取された螢光体層を支持体上に接合してもよい。

以上説明したように、本発明の螢光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800nmの光で励起するとユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物螢光体よりも高感度の熱螢光を示す。従つて、本発明の螢光体からなる螢光板を有する本発明の放射線像変換パネルはユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物螢光体からなる螢光板を有する放射線像変換パネルよりも高感度である。このように本発明の螢光体は放射線像変換パネル用螢光体として特に有用なものであるが、本発明の螢光体の用途はこれに限られるものではない。すなわち、本発明の螢光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等で励起すると近紫外乃至青色の熱螢光を示すので、増感板、陰極線管、螢光ランプ等

- 20 -

- (4) BaF<sub>2</sub> 166.5g (0.95モル)、CaF<sub>2</sub> 3.9g (0.05モル)、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 336.4g (1.01モル)、EuCl<sub>3</sub> 0.052g (0.0002モル) および As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.002g (0.00001モル)
- (5) BaF<sub>2</sub> 166.5g (0.95モル)、SrF<sub>2</sub> 6.3g (0.05モル)、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 336.4g (1.01モル)、EuCl<sub>3</sub> 0.077g (0.0003モル) および H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 0.002g (0.00002モル)
- (6) BaF<sub>2</sub> 166.5g (0.95モル)、ZnF<sub>2</sub> 5.2g (0.05モル)、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 333.2g (1モル)、EuCl<sub>3</sub> 0.052g (0.0002モル) および H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 0.002g (0.00002モル)
- (7) BaF<sub>2</sub> 166.5g (0.95モル)、CdF<sub>2</sub> 7.5g (0.05モル)、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 335.1g (1モル)、EuCl<sub>3</sub> 0.052g (0.0002モル)

- 22 -

- ル) および  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  0.002g (0.00002 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  175.3g (1 モル)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  244.2g (1 モル)、 $\text{EuF}_3$  0.042g (0.0002 モル) および  $\text{AsCl}_3$  0.004g (0.00002 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  168.3g (0.96 モル)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  244.2g (1 モル)、 $\text{EuF}_3$  0.042g (0.0002 モル) および  $\text{SiO}_2$  0.002g (0.00003 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  164.8g (0.94 モル)、 $\text{MgF}_2$  3.7g (0.06 モル)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  244.2g (1.03 モル)、 $\text{EuF}_3$  0.042g (0.0002 モル) および  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  0.001g (0.00001 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  166.5g (0.95 モル)、 $\text{SrF}_2$  6.3g (0.05 モル)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  244.1g (1.02 モル)、 $\text{EuCl}_3$  0.077g (0.0003 モル) および  $\text{AsCl}_3$  0.002g (0.00001 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  175.3g (1 モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

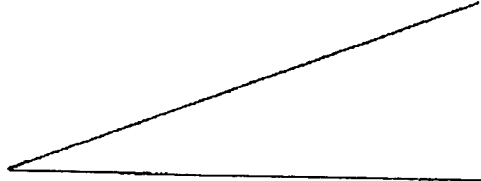
特開57-23675(7)

- 319.6g (0.96 モル)、 $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  21.6g (0.05 モル)、 $\text{EuCl}_3$  0.129g (0.0005 モル) および  $\text{AsCl}_3$  0.004g (0.00002 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  168.3g (0.96 モル)、 $\text{UO}_2$  132g (0.04 モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  303.1g (0.91 モル)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  24.4g (0.1 モル)、 $\text{EuF}_3$  0.104g (0.0005 モル) および  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  0.002g (0.00002 モル)
- (例)  $\text{BaF}_2$  164.8g (0.94 モル)、 $\text{MgF}_2$  3.7g (0.06 モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  322.8g (0.969 モル)、 $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  21.8g (0.051 モル)、 $\text{EuF}_3$  0.104g (0.0005 モル) および  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.002g (0.00001 モル)

次に上記 14 種類の蛍光体原料混合物をそれぞれアルミナ管に詰め、真空炉に入れ、蛍光体原料混合物の 2 および (1) については 2 本の水素ガスを流す装置を真空炉中で 800°C の温度で、またそれ以外の蛍光体原料混合物については酸素雰囲気中で 850°C

- 23 -

の温度でそれぞれ 3 時間焼成した。焼成後ランプを電気炉から取り出して空気中で急冷した。得られた焼成物を粉砕した後、篩にかけて粒子径をそろえ、蛍光体を得た。このようにして製造した 14 種類の蛍光体それぞれに 80 Kvp の X 線を照射した後、分光器 (日立分光光度計 100P-2A 型) でセンタされたキセノンランプから発する光を分光して得た 630 nm の光でこれらの蛍光体を励起して輝度蛍光強度を測定した。その結果、これらの蛍光体の輝度蛍光強度は、下段に示される通り其付添表を用いないこと以外は同一の方法で製造した従来のユーロピウム付添と銅亜碲プロホロゲン化合物蛍光体の同一条件で測定した輝度蛍光強度よりも著しく高かった。



- 25 -

- 24 -



蛍光体名	蛍光体の組成式	輝度効率 <sup>(%)</sup>
従来の蛍光体 (1)	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 182
従来の蛍光体 (2)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Be}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Be}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 115
従来の蛍光体 (3)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 110
従来の蛍光体 (4)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Ca}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 0.01\text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Ca}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 140
従来の蛍光体 (5)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Sr}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Sr}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{Si}$	100 150
従来の蛍光体 (6)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Zn}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Zn}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{Si}$	100 170
従来の蛍光体 (7)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Cd}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Cd}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{Si}$	100 120

- 25 -

従来の蛍光体 (8)	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 150
従来の蛍光体 (9)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Be}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Be}_{0.02})\text{F}_2 \cdot \text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00003\text{Si}$	100 110
従来の蛍光体 (10)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.03\text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.03\text{BaCl}_2 : 0.0002\text{Eu}, 0.00001\text{Si}$	100 120
従来の蛍光体 (11)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Sr}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Sr}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{BaCl}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.00001\text{As}$	100 120
従来の蛍光体 (12)	$\text{BaF}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Po}_{0.98}, \text{Te}_{0.02})_2 : 0.0005\text{Eu}$ $\text{BaF}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Po}_{0.98}, \text{Te}_{0.02})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 180
従来の蛍光体 (13)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Be}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Br}_{0.9}, \text{Cl}_{0.1})_2 : 0.0005\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Be}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.01\text{Ba}(\text{Br}_{0.9}, \text{Cl}_{0.1})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.00002\text{Si}$	100 120
従来の蛍光体 (14)	$(\text{Ba}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{Ba}(\text{Br}_{0.98}, \text{Te}_{0.02})_2 : 0.0005\text{Eu}$ $(\text{Ba}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{F}_2 \cdot 1.02\text{Ba}(\text{Br}_{0.98}, \text{Te}_{0.02})_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.00002\text{As}$	100 115

※ 輝度効率値は従来の蛍光体を100とする相対値で表わしたものである。

- 27 -

次に、上記14種類の発光体の発光体それぞれについて、発光体8重量部および酸化銅1重量部を溶剤（アセトン、酢酸メチルおよび酢酸ブチルの混合液）を用いて混合し、粘度がおよそ0.1センチストークスの発光体塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上にナイフコーターを用いて均一に塗布し、50℃で乾燥して膜厚がおよそ300Åの発光体層を形成し、次にこの発光体層上に酢酸セルロースのアセトン溶液を均一に塗布し、乾燥して膜厚がおよそ8Åの透明保護膜を形成して、14種類の放射線像変換パネルを作製した。これとは別に比較のために上記従来のユーロピウム付着2価金属フッ素ハロゲン化物発光体を用い、上記と同様にして放射線像変換パネルを作製した。

このようにして得られた本発明の放射線像変換パネルの感度（それぞれの放射線像変換パネルに電圧10KVのX線を照射した後、

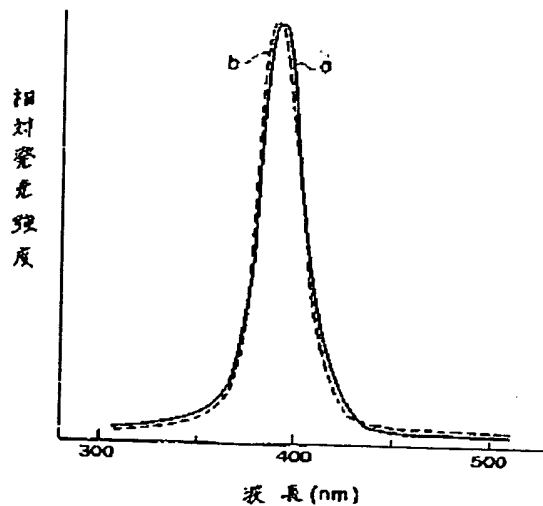
He-Neレーザ光（633nm）で励起した時の輝度による発光輝度）は、上記の発光体の輝度発光輝度の比較の場合と同様に、いづれも比較のために作製した従来のユーロピウム付着2価金属フッ素ハロゲン化物発光体からなる発光体層を有する放射線像変換パネルよりも高かった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の発光体の発光スペクトルを示すグラフである。

第2図は本発明の発光体における共付着剤（2価）と発光輝度との関係を示すグラフである。

第 1 図



第 2 图

